**Кочетова, Людмила Борисовна.**

## Кинетические закономерности и механизмы реакций амидообразования : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04 / Кочетова Людмила Борисовна; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т]. - Иваново, 2017. - 355 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат наук Кочетова, Людмила Борисовна

ВВЕДЕНИЕ........................................................................................ 7

Глава 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ АМИДО-ОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОГО АЦИЛИРО-ВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. 18

1.1. Влияние условий синтеза на скорость и селективность реакций one-pot гидрогенизационного ацилирования. Обзор литературы........................... 18

1.2. Роль палладиевых катализаторов в процессах каталитической гидрогенизации нитросоединений. Обзор литературы...................................... 25

6.3.1. Структура палладиевых катализаторов........................................................................25

1.2.2. Активация водорода на активныгх центрах палладиевых катализаторов и роль разныгх форм водорода в гидрировании........................... 27

1.2.3. Адсорбция нитросоединений и полупродуктов их восстановления

на катализаторах.......................................................................... 33

1.3. Экспериментальное и теоретическое исследование каталитического гидрирования нитросоединений........................................................... 36

1.3.1. Кинетические закономерности жидкофазного гетерогенно-ката-литического гидрирования нитросоединений....................................... 36

1.3.2. Квантово-химические дескрипторы реакционной способности в процессах жидкофазного гидрирования.............................................. 40

1.3.3. Квантово-химическая интерпретация влияния заместителя на реакционную способность нитроаренов в гидрировании........................ 42

1.3.4. Дескрипторы электронной структуры продуктов неполного восстановления нитробензола.............................................................. 49

1.3.5. Квантово-химическое моделирование эффектов среды в жидко-фазном гидрировании нитроаренов................................................... 53

1.4. Механизм каталитической гидрогенизации нитросоединений.............. 59

1.4.1. Квантово-химическое моделирование взаимодействия нитробензола

и продуктов его неполного восстановления с кластерами палладия............ 59

1.4.2. Квантово-химическая интерпретация механизма гидрирования нитробензола................................................................................ 62

1.5. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования 2,6-ди-метиланилина ^,^-диэтилглицином...................................................... 75

1.6. Квантово-химическое моделирование влияния растворителя на реакцию восстановительного ацилирования 2,6-диметилнитробензола............. 79

Глава 2. СТРУКТУРА РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ АЦИЛИРОВАНИЯ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ......................................................................... 85

2.1. Особенности структуры аминосоединений. Обзор литературы............. 86

2.1.1. Строение молекул аммиака и аминов......................................... 86

2.1.2. Структура молекул а-аминокислот и дипептидов........................ 91

2.2. Структура молекул ацилирующих агентов....................................... 98

2.2.1. Особенности строения карбонильного реакционного центра в молекулах сложных эфиров карбоновых кислот....................................... 98

2.2.2. Структура молекул монозамещенных аренсульфонилхлоридов. Конформационная изомерия аренсульфонилхлоридов. Обзор литературы 102 Глава 3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИР-НОАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРОЦЕССАХ АМИДООБРАЗОВАНИЯ 108 3.1. Кинетика и механизмы реакций образования амидов карбоновых и

сульфоновых кислот. Обзор литературы................................................ 109

3.1.1. Реакционная способность ароматических аминов в амидообразовании 109 3.1.2 Реакционная способность вторичных жирноароматических аминов при взаимодействии с хлорангидридами кислот в органических растворителях............................................................................................................. 115

3.1.3. Механизмы реакций амидообразования................................................... 119

3.2. Реакционная способность жирноароматических аминов в аренсульфо-нилировании в бинарных водно-органических растворителях.................. 126

3.3. Влияние кислотности среды на реакционную способность аминосоеди-нений в амидообразовании................................................................... 135

3.4. Механизмы реакций амидообразования с участием ароматических и жирноароматических аминов. Квантово-химический подход.................... 141

3.4.1. Структура молекул хлорангидридов аренкарбоновых кислот......... 141

3.4.2. Квантово-химическое моделирование механизмов бензоилирования

и аренсульфонилирования аминов...................................................... 143

Глава 4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛАМИНОВ И АММИАКА В ПРОЦЕССАХ АМИДООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ.............................................................................................. 152

4.1. Влияние состава растворителя на кинетику реакций амидообразования

с участием алкиламинов, аммиака и эфиров бензойной кислоты....................153

4.2. Влияние строения реагентов на кинетику реакций ацилирования алкиламинов........................................................................................ 160

4.2.1. Кинетические закономерности взаимодействия алифатических аминов и аммиака с замещенными фенилбензоатами........................... 160

4.2.2. Кинетика реакций алифатических аминов и аммиака с аренсуль-фонилхлоридами............................................................................ 164

4.3. Квантово-химический подход к описанию процессов амидообразования

с участием алкиламинов и аммиака................................................ 169

4.3.1. Дескрипторы электронной структуры реагентов, участвующих в ацилировании................................................................................ 169

4.3.2. Квантово-химическая интерпретация эффектов среды в реакциях аммиака и алифатических аминов с фенилбензоатами........................ 173

4.4. Квантово-химическое моделирование механизмов реакций амидообра-зования с участием алкиламинов и аммиака.......................................... 178

4.4.1. Моделирование механизма взаимодействия аминосоединений с производными карбоновых кислот..................................................... 180

4.4.2. Моделирование механизма реакций аммиака и гетероциклических аминов с производными ароматических сульфоновых кислот................. 190

Глава 5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ö-АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДНОЙ (ПЕПТИДНОЙ) СВЯЗИ........................................................................................ 194

5.1. Реакционная способность ö-аминокислот и дипептидов в процессах N-ацилирования карбонильными соединениями. Обзор литературы............196

5.2. Кинетические закономерности взаимодействия ö-аминокислот с эфи-рами бензойной и уксусной кислот..............................................206

5.2.1. Влияние строения реагентов на кинетику реакций сложных эфи-ров с a-аминокислотами.................................................................. 206

5.2.2. Реакционная способность дикарбоновых аминокислот и диаминокис-лот при взаимодействии с 4-нитрофенилацетатом и пикрилбензоатом..... 211

5.2.3. Влияние растворителя вода-1,4-диоксан на кинетические закономерности реакций a-аминокислот со сложными эфирами..................... 217

5.2.4. Дескрипторы электронной структуры а-аминокислот и сложных эфиров в амидообразовании......................................................................... 221

5.3. Реакционная способность дипептидов при взаимодействии со сложными эфирами в водно-органических средах.............................................. 226

5.3.1. Кинетика реакций дипептидов со сложными эфирами в растворителе вода-1,4-диоксан.................................................................. 226

5.3.2. Влияние растворителя вода-2-пропанол на кинетику реакций дипептидов и a-аминокислот с пикрилбензоатом................................. 231

5.3.3. Сравнительный анализ реакционной способности олигопептидов и а-аминокислот при взаимодействии со сложными эфирами в средах разной кислотности.............................................................................. 237

5.4. Квантово-химическое моделирование механизмов взаимодействия глицина и глицилглицина с производными бензойной кислоты................. 243

Глава 6. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ a-АМИНОКИСЛОТ, ДИПЕПТИДОВ И АРЕНСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ В ПРОЦЕССАХ АМИДООБРАЗОВАНИЯ ............................................................................................. 248

6.1. Влияние растворителя на кинетику реакций a-аминокислот и дипептидов с сульфонилхлоридами............................................................... 250

6.2. Влияние строения реагентов на кинетику аренсульфонилирования дипептидов и a-аминокислот.................................................................. 253

6.3. Основность аминосоединений разных классов, как главный фактор, определяющий их реакционную способность в амидообразовании............. 257

6.4. Квантово-химическое моделирование механизма аренсульфонилирования a-аминокислот.............................................................................. 261

Глава 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ............................................... 266

7.1. Очистка реагентов и растворителей................................................ 266

7.1.1. Очистка реагентов..................................................................................................................................266

7.1.2. Очистка растворителей..................................................................................................................267

7.2. Методики кинетических измерений..................................................................................................268

7.2.1. Волюмометрический метод изучения кинетики гидрирования нитроаренов..................................................................................................................................................................268

7.2.1.1. Синтез тетрахлорпалладоата калия................................................................268

7.2.1.2. Получение палладийсодержащего катализатора......................................268

7.2.1.3. Активация катализатора..............................................................................................268

7.2.1.4. Методика изучения кинетики гидрирования нитроаренов..............269

7.2.2. Кондуктометрический метод изучения кинетики аренсульфони-лирования жирноароматических аминов......................................................................................269

7.2.3. Индикаторный спектрофотометрический метод изучения кинетики реакций аминосоединений со сложными эфирами................................................270

7.2.4. Спектрофотометрический метод изучения кинетики аренсульфо-нилирования аминосоединений..........................................................................................................271

7.3. Расчет констант скорости реакций....................................................................................................273

7.3.1. Расчет констант скорости гидрирования по данным волюмомет-рических измерений................................................................................................................................................273

7.3.2. Расчет констант скорости реакций по результатам измерения электропроводности............................................................................................................................................274

7.3.3. Расчет констант скорости реакций амидообразования по данным спектрофотометрии..........................................................................................................................................275

7.3.3.1. Уравнения для расчета констант скорости реакций аминосоединений со сложными эфирами..........................................................................................275

7.3.3.2. Уравнения для расчета констант скорости аренсульфонили-рования аминосоединений..................................................................................................................278

7.4. Расчет активационных параметров реакций..........................................................................279

7.5. Методика проведения квантово-химических расчетов................................................280

ЗАКЛЮЧЕНИЕ..........................................................................................................................................................................282

Список сокращений и условных обозначений..........................................................................................286

Список литературы................................................................................................................................................................288

Приложения......................................................................................................................................................................................338